

| | |
|---------|---|
| 氏名 | 吉 野 賢 二 |
| 授与した学位 | 博 士 |
| 専攻分野の名称 | 工 学 |
| 学位授与番号 | 博 甲 第 1350 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 7 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 自然科学研究科生産開発科学専攻 (学位規則第4条第1項該当) |
| 学位論文題目 | セレン化亜鉛単結晶中のアルカリ金属の 不純物準位に関する研究 |
| 論文審査委員 | 教授 平松 惇, 教授 安福 精一, 教授 可児 弘毅 教授 岩見 基弘, 教授 大滝 英治 |

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

青色発光ダイオード (LED)、青色レーザーダイオード (LD) の材料として期待されているセレン化亜鉛 (ZnSe) を、昇華法的一种である自己封止法で育成した。X線回折、二次イオン質量分析 (SIMS)、ならびにフォトルミネッセンス (PL) 測定により、育成した結晶は、アクセプター性不純物の極めて少ない、双晶をもたない単結晶であることが分かった。

育成した ZnSe 単結晶 (as - grown ZnSe) の空格子による欠陥の影響を調べるために、試料の一部を亜鉛 (Zn) またはセレン (Se) 雰囲気中で焼鈍 (annealing) を行った。PL 測定により、育成した as - grown の結晶には、Zn 空格子より Se 空格子が多く存在し、この Se 空格子の存在がバンドギャップを小さくしていることが分かった。

また、ZnSe 中のアクセプター性不純物の挙動を明らかにするために、アルカリ金属の塩化物を添加した。PL 測定により、アクセプター準位の大きさは、Li、Na、K、Rb、Cs について、それぞれ 118 ± 2 、 98 ± 2 、 94 ± 2 、 89 ± 2 、 74 ± 2 meV と見積ることができた。この順番は、原子番号の順に小さくなっていることから、アルカリ金属のアクセプター準位は、イオン半径や電気陰性度と密接に関係があると考えられる。

論文審査結果の要旨

現在実用化されていない青色発光素子の材料として期待されるものの一つであるZnSeは、単結晶を育成したとき、内因性格子欠陥、または担体の自己補償効果などによりp型結晶を得ることが困難である。このことを実現するための基礎研究として結晶中でアクセプターとして存在しているアルカリ金属の不純物について、そのエネルギー準位に関する知見を得ることは重要なことである。

本研究では比較的手軽に行える昇華法の一つである自己封止法で単結晶を育成した。X線分析により、双晶のないZnSe単結晶を得ている。またフォトルミネッセンス測定より、結晶表面近くはドナー性不純物が多いが、結晶の中心部では不純物とくにアクセプター性不純物が極めて少ないことがわかった。さらに、育成時間は96時間が不純物の量、およびバンドギャップの値より判断して適当であることがわかった。

亜鉛雰囲気中で熱処理した結晶では、格子定数は変化しないが、セレン雰囲気中で熱処理した結晶ではわずかに大きくなった。また、フォトルミネッセンス測定により亜鉛雰囲気中で熱処理をしてもバンドギャップの大きさは変化しないが、セレン雰囲気中で熱処理ではバンドギャップの値が大きくなった。これらのことにより、結晶中には、セレン空格子が亜鉛空格子より多く存在し、この空格子がバンドギャップの値を変化させている原因と考えた。さらに、亜鉛雰囲気中で熱処理をしてもフォトルミネッセンススペクトルの発光ピークの半値幅は変化しないが、セレン雰囲気中で熱処理をするとスペクトルの半値幅が小さくなる。これによりセレン雰囲気中で熱処理をすることは、不純物を除去する効果があることが確認できた。

ZnSe単結晶中の不純物としてのアルカリ金属は、亜鉛の格子位置に入りアクセプターとして振る舞うことが分かった。励起光強度を変えるなどしたフォトルミネッセンス測定等により、これらのアクセプター準位の大きさは、Li, Na, K, Rb, Csの原子について、それぞれ 118 ± 2 , 98 ± 2 , 94 ± 2 , 89 ± 2 , 74 ± 2 meVと見積もることができた。これらの値はいままで言われていたものとは違い原子番号の順に小さくなっており合理的な値と思われる。またRbやCsの値は初めて求められたものである。また、この順番が原子番号の順に小さくなっていることから、アルカリ金属のアクセプター準位の大きさは、原子のイオン半径、電気陰性度と密接に関係があることが指摘された。

以上のようにこの論文では、昇華法で育成したZnSe単結晶は、亜鉛やセレン空格子を多く持っていることそれらとバンドギャップとの関係を明らかにしたこと、さらにアクセプターとしてのアルカリ金属のアクセプター準位の値を系統的に求めており、博士の学位に値する論文であることを認める。